

<p>2001-375971/40 A41 E17 BADI 2000.01.27 BASF AG *DE 10003497-A1 2000.01.27 2000-1003497(+2000DE-1003497) (2001.04.12) C07C 57/07</p> <p>Purification of (meth)acrylic acid by fractional crystallisation is improved using dynamic crystallisation in at least the lowest crystallisation stage C2001-115149 Addnl. Data: ECK B, HEILEK J, BAUMANN D, DECKER E, BASTIAENSEN E</p>	<p>A(1-D8) E(10-C4G, 11-Q1)</p>
<p>Purification of (meth)acrylic acid by fractional crystallisation of a liquid mixture is such that (a) the lowest crystallisation stage (S1) is effected dynamically; and (b) the mother liquor from stage (S1) contains ≥20 (especially ≥45) wt.% impurities other than water.</p> <p><u>NOVELTY</u></p> <p>(Meth)acrylic acid obtained e.g. by gas phase oxidation is purified to give a product suitable for use as a monomer for production of polymers useful as adhesives, lacquers, absorbents etc.</p> <p><u>ADVANTAGE</u></p>	<p>The disadvantages associated with the combined dynamic and static crystallisation process of EP616998 are overcome and a shorter dwell-time process giving an at least equivalent impurity concentration in the residue and an at least equivalent crystallisation yield is provided. Combination with distillation stages can further improve the process.</p> <p><u>EXAMPLE</u></p> <p>An acrylic acid product (I) treated by a six-stage process as per the drawing below gave a product (II) in which the acrylic acid content was increased from 99.45 to 99.97 wt.% and in which the impurity levels (as ppm) were decreased as follows : acetic acid 960 - 147; propionic acid 330 to 88; diacrylic acid 3,100 to 47; water 190 to 23; phenothiazine 290 to below 1; furan aldehyde 220 to below 1; and others 410 to below 5.</p> <p><u>TECHNOLOGY FOCUS</u></p> <p>Chemical Engineering - Preferred Process: The dynamic crystallisation in stage (S1) is a continuous suspension crystallisation, as is also the</p>
	<p>DE 10003497-A+</p>

<p>next highest stage (S2) and preferably all other stages, the heat removal is indirect cooling over heat-exchange surfaces and the resulting solid-liquid mixtures is removed by filtration and/or centrifugation. Washing is with 0.1-1 (especially 0.2-0.6)kg washing liquid per kg of crystallizate, the washing liquid being the feed to each stage. The dynamic crystallisation in stage (S1) is such that the mother liquor is at -30 - +5 (especially -20 to -5) °C and there is incorporated one or more further distillation stages (D1) fed with at least part of the mother liquor and operated to give a recyclable tops product. (9pp1958DwgNo.0/4)</p>	<p>DE 10003497-A</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 03 497 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 07 C 57/07

②① Aktenzeichen: 100 03 497.7
②② Anmeldetag: 27. 1. 2000
④③ Offenlegungstag: 12. 4. 2001

DE 100 03 497 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦④ Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

⑦② Erfinder:
Eck, Bernd, 68519 Viernheim, DE; Heilek, Jörg,
69245 Bammental, DE; Baumann, Dieter, 69190
Walldorf, DE; Decker, Emile de, Schoten, BE;
Bastiaensen, Erik, Dr., Kapellen, BE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Reinigungsverfahren für (Meth)acrylsäure

⑤⑦ Es wird ein Reinigungsverfahren für (Meth)acrylsäure durch fraktionierte Kristallisation aus einem flüssigen, diese enthaltendem Gemisch vorgeschlagen, wonach mindestens die unterste Kristallisationsstufe (S1) eine dynamische Kristallisation ist, und die Mutterlauge der untersten Kristallisationsstufe mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-% von Wasser verschiedene Verunreinigungen enthält.

DE 100 03 497 A 1

Die Erfindung betrifft ein Reinigungsverfahren, das sowohl für Methacrylsäure als auch für Acrylsäure geeignet ist. Der Begriff (Meth)acrylsäure steht im folgenden für "Methacrylsäure oder Acrylsäure".

5 Acrylsäure ist eine bedeutende Grundchemikalie. Aufgrund ihrer sehr reaktionsfähigen Doppelbindung sowie der Säurefunktion eignet sie sich insbesondere als Monomeres zur Herstellung von Polymerisaten. Von der hergestellten Menge an Acrylsäuremonomeren wird der größere Teil vor der Polymerisation – zu z. B. Klebstoffen, Dispersionen oder Lacken – verestert. Nur der kleinere Teil der hergestellten Acrylsäuremonomeren wird direkt – zu z. B. "Superabsorbent" – polymerisiert. Während im allgemeinen bei der direkten Polymerisation der Acrylsäure Monomere hoher Reinheit benötigt werden, sind die Anforderungen an die Reinheit der Acrylsäure nicht so hoch, wenn diese vor der Polymerisation verestert wird.

Es ist allgemein bekannt, daß Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an im festen Aggregatzustand befindlichen Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C zweistufig über Acrolein hergestellt werden kann. Hierbei werden oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren z. B. auf der Basis von Oxiden der Elemente Molybdän, Chrom, Vanadium oder Tellur eingesetzt.

15 Zur Aufarbeitung des bei der katalytischen Gasphasenoxidation anfallenden Gasgemisches sind eine Vielzahl von Verfahren vorgeschlagen worden.

Aus DE-B-21 36 396 ist bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Oxidation von Propen bzw. Acrolein erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem Gemisch aus 75 Gew.-% Diphenylether und 25 Gew.-% Diphenyl abzutrennen. Weiterhin ist aus DE-A 24 49 780 das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption bekannt.

Problematisch ist hierbei sowie bei weiteren Verfahrensschritten der Anfall von Feststoffen in den Apparaten, der die Anlagenverfügbarkeit reduziert. Dieser Feststoffanfall kann dadurch reduziert werden, daß man dem relativ unpolaren Lösungsmittelgemisch aus Diphenylether und Diphenyl ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% zufügt.

25 Neben der oben beschriebenen Absorption des die Acrylsäure enthaltenden Reaktionsprodukts in ein hochsiedendes Lösungsmittelgemisch sehen andere bekannte Verfahren eine Totalkondensation von Acrylsäure und des weiterhin bei der katalytischen Oxidation entstehenden Reaktionswassers vor. Dabei entsteht eine wäßrige Acrylsäurelösung, die über Destillation mit einem azeotropen Mittel oder über ein Extraktionsverfahren (vgl. DE-A-21 64 767) weiter aufgearbeitet werden kann. In EP-A-551 111 wird das mittels katalytischer Gasphasenoxidation hergestellte Gemisch von Acrylsäure und Nebenprodukten mit Wasser in einem Absorptionsturm in Berührung gebracht und die erhaltene wäßrige Lösung in Anwesenheit eines Lösungsmittels, das mit polaren Leichtsiedern wie Wasser oder Essigsäure ein Azeotrop bildet, destilliert. DE-B-23 23 328 beschreibt die Abtrennung von Acrylsäure aus einer wäßrigen Acrylsäure-Veresterungsablage oder einer wäßrigen Acrylsäure-Lösung, wie sie bei der Acrylsäure-Herstellung durch Oxidation von Propen oder Acrolein entsteht, durch Extraktion mit einem speziellen Gemisch organischer Lösungsmittel.

35 Nachteilig bei den oben beschriebenen Verfahren ist, daß zur Extraktion oder Absorption ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, das in einer weiteren Verfahrensstufe durch ein thermisches Trennverfahren, wie eine Destillation, abgetrennt wird. Hierbei besteht die Gefahr einer Polymerisierung der Acrylsäure.

Die DE-A-196 27 847 beschreibt ein Verfahren, wonach Acrylsäure aus dem gasförmigen, Wasser enthaltenden Produktgemisch der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen/oder Acrolein zu Acrylsäure, im Anschluß an eine Partial- oder Totalkondensation aus der dabei entstehenden wässrigen Lösung ohne Zusatz von Hilfsstoffen auskristallisiert werden kann.

In EP-B-0 616 998 wird ein Verfahren zur Reinigung von Acrylsäure mittels fraktionierter Kristallisation beschrieben, wobei die Acrylsäure durch eine Kombination von dynamischer und statischer Kristallisation in mehreren Stufen mittels Kristallisations-/Schmelzyklen gereinigt wird, und dabei der Rückstand der dynamischen Kristallisation durch die statische Kristallisation weiter eingeeengt wird. Dabei werden die Verunreinigungen im Rückstand bei der statischen Kristallisation bis auf etwa 50 Gew.-% angereichert, wodurch die Rückstandsmengen deutlich vermindert werden. Nachteilig ist jedoch, daß die Vorlage für die statische Kristallisation, die gleichzeitig Rückstand der dynamischen Kristallisation ist, bestimmten qualitativen Einschränkungen unterliegt, und daß somit eine Abstimmung zwischen statischen und dynamischen Kristallisationsstufen erforderlich ist. Ein weiterer Nachteil sind die unwirtschaftlich langen Verweilzeiten bei der statischen Kristallisation.

Demgegenüber ist es Aufgabe der Erfindung, ein Reinigungsverfahren für (Meth)acrylsäure mittels fraktionierter Kristallisation zur Verfügung zu stellen, das eine mindestens vergleichbare Aufkonzentrierung der Verunreinigungen im Rückstand und somit eine mindestens vergleichbare Ausbeute des Kristallisationsverfahrens bei geringerem Kristallisationsaufwand und eine kürzere Verweilzeit mindestens in der rückstandserzeugenden Kristallisationsstufe ermöglicht.

55 In einer besonderen Ausgestaltung ist es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur kombinierten Kristallisation und Destillation zur Verfügung zu stellen, das eine hohe Aufkonzentrierung der Verunreinigungen im Rückstand bei hoher Ausbeute und kurzen Verweilzeiten ermöglicht.

Die Lösung geht aus von einem Reinigungsverfahren für (Meth)acrylsäure durch fraktionierte Kristallisation aus einem flüssigen, diese enthaltendem Gemisch.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß mindestens die unterste Kristallisationsstufe eine dynamische Kristallisation ist, und daß die Mutterlauge der untersten Kristallisationsstufe mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-%, von Wasser verschiedene Verunreinigungen enthält.

65 Es wurde überraschend gefunden, daß (Meth)acrylsäure enthaltende flüssige Gemische selbst bei einem hohen Grad an Verunreinigungen noch mittels dynamischer Kristallisation mit kurzen Verweilzeiten und guten Trennleistungen gereinigt werden können. Die Aufkonzentrierung der von Wasser verschiedenen Verunreinigungen in der Mutterlauge kann dabei auf mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt auf mindestens 45 Gew.-% erfolgen, um hohe Ausbeuten des Reinigungsverfahrens zu erreichen.

Das vorliegende Reinigungsverfahren wird durch fraktionierte Kristallisation durchgeführt, das heißt durch eine mehrstufige Kristallisation. Üblicherweise werden bei fraktionierter Kristallisation alle Stufen oberhalb der Zuführung des Ausgangsgemisches, das heißt zu reineren Gemischen hin, Reinigungsstufen genannt und alle anderen Stufen, das heißt unterhalb der Zuführung des Ausgangsgemisches, Abtriebsstufen. Zweckmäßigerweise werden mehrstufige Kristallisationsverfahren nach dem Gegenstromprinzip betrieben, wonach das Kristallisat jeder Stufe nach Abtrennung von der Mutterlauge der jeweiligen Stufe mit dem nächst höheren Reinheitsgrad zugeführt wird, während der Kristallisationsrückstand, d. h. die Mutterlauge, der jeweiligen Stufe mit dem nächst niedrigeren Reinheitsgrad zugeführt wird. Dabei werden üblicherweise die Kristallisationsstufen entsprechend dem Reinheitsgrad des jeweiligen Kristallisats als höhere bzw. niedrigere Kristallisationsstufen bezeichnet. Entsprechend wird die Abtriebsstufe, die das Kristallisat beziehungsweise die Mutterlauge mit dem niedrigsten Reinheitsgrad erzeugt, als unterste Kristallisationsstufe bezeichnet.

Die erfindungsgemäß mindestens in der untersten Kristallisationsstufe eingesetzte dynamische Kristallisation ist grundsätzlich jedes Kristallisationsverfahren, das unter erzwungener Bewegung der Mutterlauge durchgeführt wird.

Die vorliegend mindestens in der untersten Kristallisationsstufe bevorzugt eingesetzte dynamische Kristallisation ist eine Suspensionskristallisation, das heißt ein Kristallisationsverfahren, wonach aus einem in der Regel feststofffreien, flüssigen Mehrkomponenten-System als Ausgangsmaterial, das in Lösung oder Schmelze vorliegt, durch Wärmeabführung in der Masse des Ausgangsmaterials Einzelkristalle gebildet werden. Die die Mutterlauge und die aus dispergierten Einzelkristallen bestehende feste Phase enthaltende Kristallsuspension muß während des Suspensionskristallisationsverfahrens bewegt werden, wozu insbesondere ein Umpumpen oder Rühren geeignet ist. Eine Haftung von Kristallen an Flächen ist hierbei nicht notwendig, sie ist sogar unerwünscht. Da die Kristallsuspension bewegt werden muß, wird die Suspensionskristallisation den dynamischen Kristallisationsverfahren zugerechnet.

Das die (Meth)acrylsäure enthaltende Gemisch wird bevorzugt durch katalytische Gasphasenoxidation von C₃- bzw. C₄-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon hergestellt. Besonders vorteilhaft wird das Gemisch durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen, Acrolein, tert.-Butanol, Isobuten, Isobutan, Isobutyraldehyd, Methacrolein, Isobuttersäure oder Methyl-tert.-butylether hergestellt. Als Ausgangsverbindungen können alle Vorstufen der genannten Verbindungen verwendet werden, bei denen sich die eigentliche C₃-/C₄-Ausgangsverbindung erst intermediär während der Gasphasenoxidation bildet. Beispielhaft genannt für die Herstellung der Methacrylsäure sei Methyl-tert.-butylether oder Isobuttersäure.

Besonders vorteilhaft ist die katalytische Gasphasenreaktion von Propen und/oder Acrolein zu Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach DE-A-19 62 431. Vorzugsweise wird hierbei bei Temperaturen zwischen 200 und 450°C und ggf. erhöhtem Druck gearbeitet. Vorzugsweise werden als heterogene Katalysatoren oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren auf der Basis der Oxide von Molybdän, Bismut und Eisen in der 1. Stufe (Oxidation von Propen zu Acrolein) und der Oxide von Molybdän und Vanadium in der 2. Stufe (Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure) eingesetzt. Wird Propan als Ausgangsstoff verwendet, so kann dieses zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden durch katalytische Oxidehydrierung, wie in US-A-5,510,558 beschrieben, durch homogene Oxidehydrierung, entsprechend CN-A-1 105 352 oder durch katalytische Dehydrierung, wie in EP-A-0 253 409 beschrieben. Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemisches wirkt Propan als Verdünnungsgas. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (70% Propen und 30% Propan) oder Crackerpropen (95% Propen und 5% Propan). Grundsätzlich können Propen-/Propan-Gemische wie die oben genannte mit Sauerstoff oder Luft oder einem Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff jeder Zusammensetzung zu Acrolein und Acrylsäure oxidiert werden.

Die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ist stark exotherm. Das Reaktionsgas, das neben den Edukten und Produkten vorteilhafterweise ein inertes Verdünnungsgas, z. B. Luftstickstoff, einen oder mehrere gesättigte C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan und/oder Propan und/oder Wasserdampf enthält, kann daher nur einen kleinen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Obwohl die Art der verwendeten Reaktoren an sich keiner Beschränkung unterliegt, werden meist Rohrbündelwärmetauscher verwendet, die mit dem Oxidationskatalysator gefüllt sind, da bei diesen der überwiegende Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme durch Konvektion und Strahlung an die gekühlten Rohrwände abgeführt werden kann. Bei der katalytischen Gasphasenoxidation wird nicht reine Acrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Acrylsäure als NebenkompONENTEN im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Propan, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid enthalten kann.

Üblicherweise enthält das Reaktionsproduktgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% Aldehyde, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und 20 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-% inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, wie 0 bis 90 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide und 0 bis 90 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Verdünnungsgas, enthalten.

Die Methacrylsäure kann analog zu Acrylsäure durch katalytische Gasphasenreaktion von C₄-Ausgangsverbindungen mit molekularem Sauerstoff hergestellt werden. Besonders vorteilhaft ist die Methacrylsäure durch katalytische Gasphasenoxidation von Isobuten, Isobutan, tert.-Butanol, Isobutyraldehyd, Methacrolein oder Methyl-tert.-butylether erhältlich. Als Katalysatoren werden ebenfalls übergangsmetallische Mischoxidkatalysatoren (z. B. Mo, V, W und/oder Fe) verwendet. Besonders geeignete Verfahren sind solche, bei denen die Herstellung ausgehend von Methacrolein erfolgt, insbesondere dann, wenn das Methacrolein durch gasphasenkatalytische Oxidation von tert.-Butanol, Isobutan oder Isobuten oder durch Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd gemäß EP-B-0 092 097 erzeugt wird. Somit besteht auch die Möglichkeit, Methacrylsäure zweistufig herzustellen durch (1) Kondensation von Propionaldehyd mit Formaldehyd (in Gegenwart eines sekundären Amins als Katalysator) zu Methacrolein und (2) anschließende Oxidation des Methacroleins zu Methacrylsäure.

Ebenso wie bei der Herstellung der Acrylsäure wird nicht reine Methacrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Methacrylsäure als NebenkompONENTEN im wesentlichen nicht umgesetztes Methacrolein und/oder

Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid enthalten kann. Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere dann eingesetzt, wenn das Reaktionsgemisch 0,02 bis 2 Gew.-% Methacrolein bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch und ansonsten im wesentlichen die gleichen entsprechenden Bestandteile wie bei der Herstellung der Acrylsäure enthält.

- 5 Das Verfahren wird im folgenden beispielhaft für Acrylsäure beschrieben, es gilt jedoch analog auch für Methacrylsäure.

Das flüssige Acrylsäure enthaltende Ausgangsgemisch für das vorliegende Verfahren unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Es enthält mindestens 75 Gew.-% (Meth)acrylsäure, bevorzugt mindestens 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure, besonders bevorzugt mindestens 95 Gew.-% (Meth)acrylsäure. Den Rest bilden Verunreinigungen wie Wasser, Säuren und Aldehyde, insbesondere Acrolein, Essigsäure, Propionsäure, Diacrylsäure, Maleinsäure(anhydrid), Aldehyde sowie der Polymerisationsinhibitor Phenothiazin.

Dieses flüssige Ausgangsgemisch wird erfindungsgemäß einer fraktionierten Kristallisation unterworfen, wobei die Zahl der eingesetzten Kristallisationsstufen grundsätzlich keinen Einschränkungen unterliegt, sondern insbesondere durch die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches, die angestrebte Reinheit des Endproduktes und die angestrebte Ausbeute bestimmt ist.

Erfindungsgemäß ist zwingend nur die unterste Kristallisationsstufe, d. h. die Kristallisationsstufe, in der der Rückstand erzeugt wird, eine dynamische Kristallisation, bevorzugt eine Suspensionskristallisation. Das der untersten, den Rückstand erzeugenden Kristallisationsstufe zugeführte Gemisch enthält mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 8 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 10 Gew.-% von Wasser verschiedene Verunreinigungen. Für die restlichen Kristallisationsstufen gibt es keine Einschränkungen bezüglich der anzuwendenden Kristallisationsverfahren. Bevorzugt werden, wie zum Beispiel in EP-A-0 616 998 beschrieben, hierzu dynamische Kristallisationsverfahren eingesetzt. Es ist beispielsweise auch möglich, sämtliche Stufen der fraktionierten Kristallisation als dynamische Kristallisation, insbesondere als Suspensionskristallisation auszuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist nicht eingeschränkt bezüglich der Verfahrensführung der dynamischen Kristallisation, insbesondere Suspensionskristallisation; diese kann absatzweise oder kontinuierlich betrieben werden. Dabei ist die kontinuierliche Fahrweise aus Wirtschaftlichkeitsgründen bevorzugt.

Die Wärmeabführung bei der dynamischen Kristallisation, insbesondere Suspensionskristallisation kann bevorzugt durch Kühlung von Apparatewänden oder durch Teilverdampfung der kristallisierenden Lösung im Vakuum erfolgen.

Besonders bevorzugt wird die Wärmeabführung in den Kristallisationsstufen, die als dynamische Kristallisation gefahren werden, durch indirekte Kühlung über Wärmetauscherflächen bewirkt. Als Wärmeträger können alle hierzu geeigneten Mischungen eingesetzt werden, insbesondere Wasser/Methanol- oder Wasser/Glykol-Gemische.

Bei der Suspensionskristallisation durch Kühlung wird die Wärme über Kratzkühler, die mit einem Rührkessel oder einem Behälter ohne Rührwerk verbunden sind, abgeführt. Der Umlauf der Kristallsuspension wird hierbei durch eine Pumpe gewährleistet. Daneben besteht auch die Möglichkeit, die Wärme über die Wand eines Rührkessels mit wandgängigem Rührer abzuführen. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform bei der Suspensionskristallisation ist die Verwendung von Kühltischenkristallisatoren, wie sie beispielsweise von der Firma GMF (Gouda in Holland) hergestellt werden. Bei einer weiteren geeigneten Variante zur Suspensionskristallisation durch Kühlung wird die Wärme über herkömmliche Wärmeüberträger (bevorzugt Rohrbündel- oder Plattenwärmeüberträger) abgeführt. Diese Apparate besitzen im Gegensatz zu Kratzkühlern, Rührkesseln mit wandgängigen Rührern oder Kühltischen keine Vorrichtung zur Vermeidung von Kristallschichten auf den wärmeübertragenden Flächen. Wird im Betrieb ein Zustand erreicht, bei dem der Wärmedurchgangswiderstand durch Verkrustung einen zu hohen Wert annimmt, erfolgt die Umschaltung auf einen zweiten Apparat. Während der Betriebszeit des zweiten Apparates wird der erste Apparat regeneriert (vorzugsweise durch Abschmelzen der Kristallschicht oder Durchspülen des Apparats mit ungesättigter Lösung). Wird im zweiten Apparat ein zu hoher Wärmedurchgangswiderstand erreicht, schaltet man wieder auf den ersten Apparat um, usw. Diese Variante kann auch mit mehr als zwei Apparaten im Wechsel betrieben werden. Außerdem kann die Kristallisation durch eine herkömmliche Verdampfung der Lösung im Vakuum erfolgen.

Vorteilhafterweise liegt die Temperatur der Mutterlauge während der Kristallisation in der untersten Stufe zwischen -30 und +5°C, insbesondere zwischen -25 und ±0°C, besonders bevorzugt -20 und -5°C.

Für die Trennung des nach der dynamischen Kristallisation, insbesondere Suspensionskristallisation erhaltenen Fest-Flüssig-Gemisches eignen sich alle bekannten Verfahren der Fest-Flüssig-Trennung. Vorzugsweise werden die Kristalle durch Filtrieren, Sedimentieren und/oder Zentrifugieren von der Mutterlauge abgetrennt. Es ist jedoch auch möglich, die Mutterlauge vom Kristallisat zum Beispiel durch Abfließen lassen zu entfernen. Vorteilhafterweise wird dem Filtrieren oder Zentrifugieren eine Voreindickung der Suspension, z. B. durch Hydrozyklone, vorgeschaltet. Zum Zentrifugieren eignen sich alle bekannten Zentrifugen, die diskontinuierlich oder kontinuierlich arbeiten. Besonders vorteilhaft werden Schubzentrifugen verwendet, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können. Daneben eignen sich auch Schnecken-siebzentrifugen oder Schneckenaustragszentrifugen (Dekanter). Eine Filtration erfolgt vorteilhafterweise mittels Filtermutschen, die kontinuierlich oder diskontinuierlich, mit oder ohne Rührwerk, oder mittels Bandfilter betrieben werden. Allgemein kann das Filtrieren unter Druck oder im Vakuum erfolgen. Während und/oder nach der Fest-Flüssig-Trennung können weitere Verfahrensschritte zur Steigerung der Reinheit der Kristalle bzw. des Kristallkuchens vorgesehen werden. In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung schließt sich nach dem Abtrennen der Kristalle von der Mutterlauge ein ein- oder mehrstufiges Waschen und/oder Schwitzen der Kristalle oder des Kristallkuchens an. Die verwendete Waschflüssigkeit unterliegt hierbei keiner Einschränkung. Vorteilhafterweise wird jedoch mit Reinware gewaschen, d. h. mit einer Flüssigkeit, die Acrylsäure enthält, deren Reinheit höher ist als die der Mutterlauge. Daneben ist auch eine Wäsche mit Wasser möglich. Das Waschen kann in hierfür üblichen Apparaten erfolgen, wie Waschkolonnen, in denen die Abtrennung der Mutterlauge und das Waschen in einem Apparat erfolgen, in Zentrifugen, die ein- oder mehrstufig betrieben werden können, oder in Filtermutschen oder Bandfiltern. Das Waschen kann auf Zentrifugen oder Bandfiltern ein- oder mehrstufig durchgeführt werden, wobei die Waschflüssigkeit im Gegenstrom zum Kristallkuchen geführt werden kann. Daneben kann ein sogenanntes Schwitzen zur Erhöhung der Reinheit der Kristalle vorgesehen sein,

bei dem es sich um ein lokales Abschmelzen verunreinigter Bereiche handelt. Besonders bevorzugt ist die Durchführung des Schwitzens auf Zentrifugen oder Bandfiltern, jedoch kann auch die Durchführung einer Kombination aus Waschen und Schwitzen in einem Apparat geeignet sein.

In besonders geeigneter Weise wird als Waschflüssigkeit für das Kristallisat einer gegebenen Suspensionskristallisationsstufe der Zulauf zu derselben Kristallisationsstufe eingesetzt. Bevorzugt wird dabei das Massenverhältnis von Waschflüssigkeit zu Kristallisat im Bereich von 0,1 bis 1, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,6 kg Waschflüssigkeit zu kg Kristallisat eingestellt.

Durch das erfindungsgemäße fraktionierte Kristallisationsverfahren wird eine angestrebte Aufkonzentrierung der Verunreinigungen im Rückstand und somit eine angestrebte Ausbeute des Kristallisationsverfahrens bei geringerem Kristallisieraufwand und eine kürzere Verweilzeit mindestens in der rückstandserzeugenden Kristallisationsstufe erreicht.

Die dynamische Kristallisation, insbesondere die Suspensionskristallisation hat kürzere Verweilzeiten und eine, bei gleichem Kristallisieraufwand bessere Reinigungswirkung pro Kristallisationsstufe gegenüber der statischen Kristallisation. Gemische mit hohem Verunreinigungsgrad können mit kurzen Verweilzeiten und guten Trennergebnissen gereinigt werden. Weitere Vorteile sind das Entfallen des Abstimmungsbedarfs zwischen der rückstandserzeugenden und den höheren Kristallisationsstufen und somit eine höhere Flexibilität sowie das Entfallen von Mutterlaugeeinschlüssen gegenüber der schicht- und somit einschlußbildenden statischen Kristallisation. Letzteres erlaubt das Erreichen einer gewünschten Aufpegelung der Verunreinigungen im Rückstand, d. h. einer angestrebten Ausbeute mit einem geringeren Kristallisieraufwand.

In einer besonderen Ausführungsform ist es möglich, die fraktionierte Kristallisation mit mindestens einer weiteren destillativen Reinigungsstufe zu kombinieren, wobei der destillativen Reinigungsstufe mindestens ein Teil der Mutterlauge aus mindestens einer Abtriebsstufe der fraktionierten Kristallisation zugeführt wird unter Bildung eines Destillationsrückstands, der mindestens teilweise ausgeschleust wird und eines Kopfprodukts, das einer oder mehreren Abtriebsstufen der fraktionierten Kristallisation zugeführt wird, die unterhalb der Abtriebsstufe liegen, aus der die Mutterlauge für die Zuführung zur destillativen Reinigungsstufe abgezogen wurde. Der Teil der Mutterlauge mindestens einer Abtriebsstufe, der der destillativen Reinigungsstufe zugeführt wird, beträgt bevorzugt 5 bis 100 Gew.-%, insbesondere 50 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-% der jeweiligen Mutterlauge.

Für die Destillation kann grundsätzlich jede Destillationskolonne verwendet werden. Die Destillation, Destillationsstufe oder der Destillationsschritt kann einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. Bei einer mehrstufigen oder fraktionierten Destillation (auch Rektifikation genannt), die vorteilhafterweise in Rektifizierkolonnen durchgeführt wird, wird eine Kolonne mit Siebböden, z. B. Dualflowböden oder Querstromsiebböden aus Metall, verwendet. Die Destillation kann auch mittels eines Verdampfers und eines nachgeschalteten Kondensators durchgeführt werden. Besonders bevorzugt sind hierbei Dünnschichtverdampfer als Fallstromverdampfer oder Dünnschichtverdampfer mit rotierenden Wschern. Als Kondensatoren werden die üblichen Kondensatoren eingesetzt, wobei diese keinen Beschränkungen unterliegen. Besonders bevorzugt sind Einspritzkondensatoren. Bei einer einstufigen Destillation wird zweckmäßigerweise ein einfacher Verdampfer, zum Beispiel eine Blase, und ein üblicher Kondensator eingesetzt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung und eines Beispiels näher erläutert:

Fig. 1a zeigt als Ausführungsbeispiel der Erfindung die fraktionierte Kristallisation einer Acrylsäuremischung, wobei insgesamt 6 Kristallisationsstufen zum Einsatz kommen. Die den Rückstand erzeugende Stufe S1 ist eine Suspensionskristallisation, alle weiteren Stufen sind dynamische Kristallisationsstufen vom Typ Fallfilm, wie beispielsweise in EP-A-0 616 998 beschrieben. Die Fallfilmstufen F1 bis F3 sind wie die Stufe S1 Abtriebsstufen der fraktionierten Kristallisation, die Stufen F4 und F5 sind Reinigungsstufen der fraktionierten Kristallisation.

Fig. 1b zeigt als weiteres Ausführungsbeispiel dieselbe fraktionierte Kristallisation, kombiniert mit einer Destillationsstufe D1.

Gemäß einer bevorzugten Verfahrensvariante ist zusätzlich zur untersten, den Rückstand erzeugenden Kristallisationsstufe S1, auch die nächst höhere Stufe S2 als Suspensionskristallisation ausgeführt.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind sämtliche Abtriebsstufen, d. h. sämtliche Stufen unterhalb der Zuführung des Ausgangsgemisches, als Suspensionskristallisation ausgeführt.

Fig. 2a zeigt als weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung die fraktionierte Kristallisation einer Acrylsäuremischung, wobei insgesamt 4 Kristallisationsstufen zum Einsatz kommen. Die den Rückstand erzeugende Stufe S1 ist eine Suspensionskristallisation, ebenso die nächst höhere Stufe S2. Alle weiteren Stufen sind dynamische Kristallisationsstufen vom Typ Fallfilm, wie beispielsweise in EP-A-0 616 998 beschrieben. Die Stufen S1 und S2 sind Abtriebsstufen der fraktionierten Kristallisation, die Stufen F1 und F2 sind Reinigungsstufen der fraktionierten Kristallisation.

Fig. 2b zeigt als weiteres Ausführungsbeispiel dieselbe fraktionierte Kristallisation, kombiniert mit einer Destillationsstufe D1.

Beispiel

Ein Strom gemäß der in Tabelle 1 angegebenen Ausgangszusammensetzung wurde einer sechsstufigen fraktionierten Kristallisation mit einem Verschaltungsschema wie in **Fig. 1a** dargestellt, unterzogen. Nach Durchlaufen der Reinigungsstufen F4 und F5 wurde ein Reinprodukt mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung erhalten. Nach Durchlaufen der Abtriebsstufen F3 bis S1 wurde ein Rückstand mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung erhalten.

Tabelle 1

	Ausgangsgemisch (Strom I)	Reinprodukt (Strom II)	Rückstand (Strom III)
5	Acrylsäure	99,45 Gew.-%	99,97 Gew.-%
	Essigsäure	960 ppm	147 ppm
10	Propionsäure	330 ppm	88 ppm
	Diacrylsäure	3100 ppm	47 ppm
15	Wasser	190 ppm	23 ppm
	Phenothiazin	290 ppm	< 1 ppm
	Furan-II-aldehyd	220 ppm	< 1 ppm
20	Sonstige	410 ppm	< 5 ppm

Die Suspensionskristallisationsstufe S1 erhielt als Zulauf die von der Stufe F1 kommende Mutterlauge mit der in Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung. Das in der Stufe S1 erhaltene Kristallisat wies die in Tabelle 2 angegebene Zusammensetzung auf und wurde der Stufe F1 zugeführt. Die in der Stufe S1 nach Abtrennen der Kristalle erhaltene Mutterlauge wurde teilweise als Rückstand (Strom III) ausgeschleust und wies die in Tabelle 1 gezeigte Zusammensetzung des Rückstandes auf. Der nicht ausgeschleuste Teil der Mutterlauge wurde in die Kristallisation zurückgeführt. Das Massenverhältnis von ausgeschleuster zu zurückgeführter Mutterlauge lag bei 1 : 8. Die Suspensionskristallisationsstufe S1 wurde in einem Rührkessel mit wandgängigem Rührer durchgeführt. Die Kristallisationstemperatur lag bei -8°C. Die Verweilzeit der Suspensionskristallisation lag bei 4 h. Die Abtrennung der erzeugten Kristalle erfolgte auf einer Siebzentrifuge bei einer Verweilzeit von 1 min auf der Zentrifuge (Siebkorbdurchmesser 200 mm, 2000 Umdrehungen/min). Es erfolgte keine Waschung des Filterkuchens.

Tabelle 2

	Zulauf von F1 zu S1	Kristallisat S 1
35	Acrylsäure	85,96 Gew.-%
40	Essigsäure	2,92 Gew.-%
	Propionsäure	1,05 Gew.-%
45	Diacrylsäure	7,32 Gew.-%
	Wasser	0,47 Gew.-%
50	Phenothiazin	0,68 Gew.-%
	Furan-II-aldehyd	0,52 Gew.-%
55	Sonstige	1,08 Gew.-%

Die mit der fraktionierten Kristallisation erreichte Ausbeute an Acrylsäure lag bei 99,4%.

Das Beispiel zeigt, daß mittels einer dynamischen, insbesondere Suspensionskristallisation als unterster Kristallisationsstufe in einer fraktionierten Kristallisation die Reinigung von Acrylsäure mit hoher Produktreinheit und insbesondere mit hoher Ausbeute des Reinigungsverfahrens möglich ist. Die gewünschte Aufkonzentrierung von Verunreinigungen im Rückstand (= hohe Ausbeute) ist selbst ohne Waschen oder Schwitzen des Kristallisats in der untersten Stufe möglich.

Gegenüber einer Verweilzeit in der rückstandserzeugenden untersten Kristallisationsstufe nach dem Verfahren der Erfindung von 4 h beträgt die Verweilzeit im Kristallisor in jeder Stufe der statischen Kristallisation während des Kristallisierens und Schwitzens nach dem Stand der Technik gemäß EP-A-0 616 998 dagegen 8 bis 9 h. Somit wird erfindungsgemäß eine Reduzierung der Verweilzeit und, durch Einsparung einer Abtriebsstufe, der Kristallisieraufwand reduziert.

Patentansprüche

1. Reinigungsverfahren für (Meth)acrylsäure durch fraktionierte Kristallisation aus einem flüssigen, diese enthal-

tendem Gemisch, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens die unterste Kristallisationsstufe (S1) eine dynamische Kristallisation ist, und daß die Mutterlauge der untersten Kristallisationsstufe mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 45 Gew.-% von Wasser verschiedene Verunreinigungen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dynamische Kristallisation eine Suspensionskristallisation ist. 5
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß die gegenüber der untersten (S1) nächsthöhere Kristallisationsstufe (S2) eine Suspensionskristallisation ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß alle Abtriebsstufen Suspensionskristallisationen sind. 10
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Suspensionskristallisationsstufen kontinuierlich durchgeführt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeabführung in den Kristallisationsstufen, die als dynamische Kristallisation gefahren werden, durch indirekte Kühlung, über Wärmetauscherflächen erfolgt. 15
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das (die) bei der (den) als Suspensionskristallisation gefahrene(n) Kristallisationsstufe(n) (S1, S2) anfallende Fest-Flüssig-Gemisch(e) durch Filtrieren und/oder Zentrifugieren aufgetrennt wird (werden).
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kristallinat mit einer Waschflüssigkeit gewaschen wird, wobei das Massenverhältnis von Waschflüssigkeit zu Kristallinat im Bereich von 0,1 bis 1, besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,6 kg Waschflüssigkeit zu kg Kristallinat eingestellt wird. 20
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Waschflüssigkeit für das Kristallinat einer gegebenen Suspensionskristallisationsstufe (S1, S2) der Zulauf zu derselben Kristallisationsstufe eingesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Mutterlauge während der dynamischen Kristallisation in der untersten Stufe (S1) zwischen -30 und $+5^{\circ}\text{C}$, insbesondere zwischen -25 und $\pm 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt zwischen -20 und -5°C , liegt. 25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch mindestens eine weitere destillative Reinigungsstufe (D1), wobei der Reinigungsstufe (D1) mindestens ein Teil der Mutterlauge aus mindestens einer Abtriebsstufe der fraktionierten Kristallisation zugeführt wird unter Bildung eines Destillationsrückstandes, der mindestens teilweise ausgeschleust wird und eines Kopfprodukts, das einer oder mehrerer Abtriebsstufen der fraktionierten Kristallisation zugeführt wird, die unterhalb der Abtriebsstufe liegen, aus der die Mutterlauge für die Zuführung zur Reinigungsstufe (D1) abgezogen wurde. 30
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil der Mutterlauge einer Abtriebsstufe, der der Reinigungsstufe (D1) zugeführt wird, 5 bis 100 Gew.-%, insbesondere 50 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-% der jeweiligen Mutterlauge beträgt. 35
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reinigungsstufe (D1) einstufig und mehrstufig durchgeführt wird.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

40

45

50

55

60

65

FIG.1a

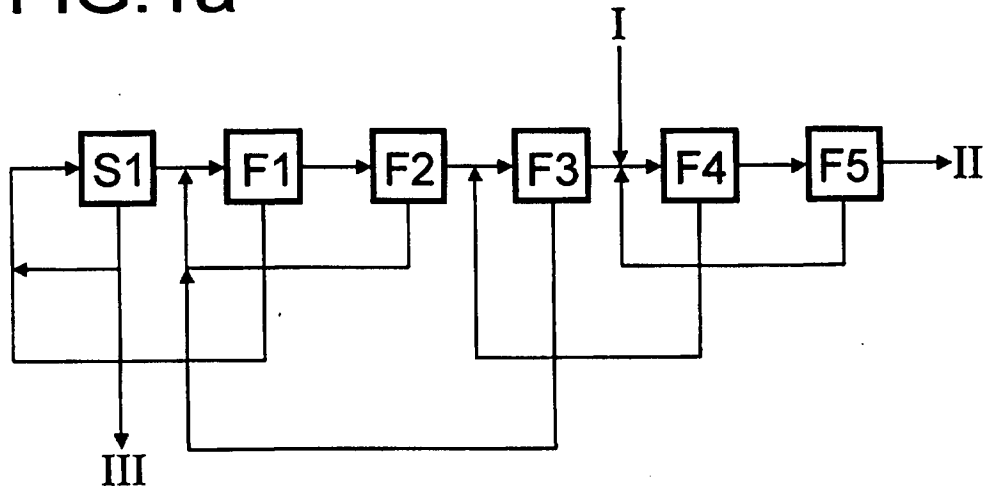


FIG.1b

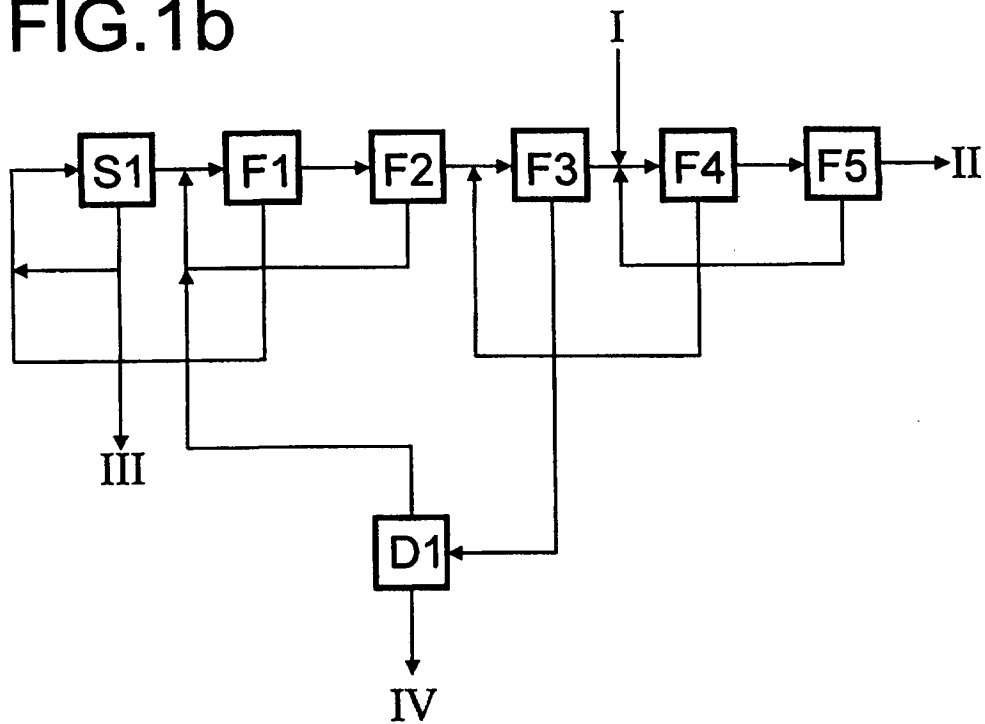


FIG.2a

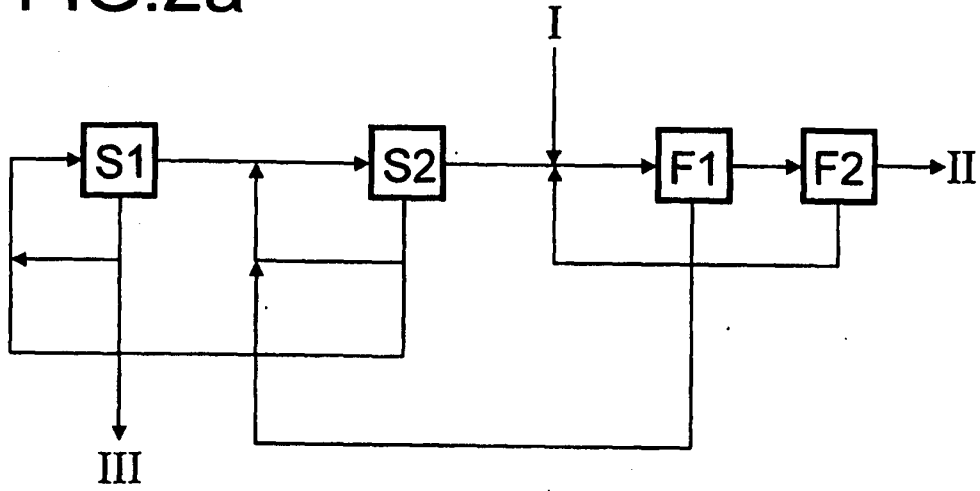


FIG.2b

